

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 197 52 128 A 1

⑯ Aktenzeichen: 197 52 128.2  
⑯ Anmeldetag: 25. 11. 97  
⑯ Offenlegungstag: 29. 7. 99

⑯ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 F 20/02**

A 61 L 15/60  
C 08 L 33/02  
B 01 J 20/26  
C 02 F 1/56  
B 01 F 17/00  
A 23 L 1/05  
// C08F 20/06,20/58,  
20/56,26/10,18/08

**DE 197 52 128 A 1**

⑯ Anmelder:

Stockhausen GmbH & Co. KG, 47805 Krefeld, DE

⑯ Erfinder:

Chmelir, Miroslav, Dr., 47803 Krefeld, DE; Dahmen, Kurt, Dr., 41239 Mönchengladbach, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	40 04 953 C2
DE	44 06 624 A1
DE	40 01 627 A1
DE	38 31 261 A1
DE	38 16 252 A1
DE	30 01 208 A1
DE	29 35 712 A1
US	53 85 676 A
US	50 75 344
EP	06 86 650 A1
EP	06 05 215 A1
EP	05 59 476 A1
EP	05 30 517 A1
EP	02 57 308 A2
WO	93 05 080 A1

Derwent Abstract, Ref. 91-264063/36 zu  
JP 03174-417-A;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen bzw. wasserquellbaren Polymerisaten mit sehr niedrigem Restmonomergehalt, danach hergestellte Produkte und deren Verwendung

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen bzw. wasserquellbaren Polymerisaten aus teilweise oder völlig mit Stickstoffverbindungen neutralisierten Acrylsäure- und/oder Acrylsäuredervaten mit sehr niedrigen Gehalten an Restmonomeren, das durch eine nachträgliche Erwärmung des Polymerisates bei Temperaturen von 120 bis 240°C charakterisiert ist. Die danach hergestellten Polymerisate eignen sich u.a. für den Einsatz als Flockungsmittel, Dispergatoren und Absorber.

**DE 197 52 128 A 1**

## DE 197 52 128 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung synthetischer Polymerisate auf Basis der Acrylsäure und ihrer Derivate mit sehr niedrigem Restmonomergehalt. Die Polymerisate weisen ein hohes Molekulargewicht auf und sind entweder wasserlöslich oder besitzen ein hohes Aufnahmevermögen für Wasser, wässrige Lösungen und Körperflüssigkeiten.

5 Verschiedene synthetische Polymerisate, die ein Absorptionsvermögen für Wasser und Körperflüssigkeiten aufweisen, sind in zahlreichen Patenten beschrieben: z. B. vernetzte Polymere und Copolymeren auf Acryl- oder Methacrylsäurebasis (US 4,018,951, US 4,066,583, US 4,062,817, US 4,066,583, DE-OS 26 13 135, DE 27 12 043, DE 28 13 634) oder  
10 Acrylamidpropansulfonsäurecopolymere (DE 31 24 008). Diese Absorptionsmittel sind praktisch wasserunlöslich und absorbieren im Gleichgewicht das Vielfache ihres Gewichts an Wasser, Urin oder anderen wässrigen Lösungen. Neben dem hohen Aufnahmevermögen werden auch weitere Eigenschaften der synthetischen Absorptionsmittel wie z. B. niedriger Restmonomergehalt, niedriger Anteil an wasserlöslichen Anteilen und hohe Gelfestigkeit der gequollenen Polymerpartikel in einigen Patentschriften erwähnt.

15 Bei der Herstellung von hochmolekularen wasserlöslichen oder wasserquellbaren, d. h. teilvernetzten Polymerisaten und Mischpolymerisaten zeigt sich, daß eine vollständige Umwandlung der Monomeren – vor allem der Monomeren auf Acrylsäurebasis – nicht möglich ist. Im technischen Maßstab werden üblicherweise Restmonomergehalte von 0,1 bis 0,5 Gew.-% im Polymerisat beobachtet.

20 Die Toxicität der im Polymerisat verbleibenden Monomeren ist allgemein bekannt, es wäre daher ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten und Mischpolymerisaten, die praktisch monomerfrei sind, sehr zweckmäßig. Da es bisher nicht möglich war, ein Polymerisationsverfahren so zu führen, daß praktisch keine Restmonomeren mehr verbleiben, wurde bisher versucht, die toxischen Restmonomeren durch Umwandlung in ihre unschädliche Derivate aus dem Polymerisat zu entfernen. So wurden in den DE-AS 1 070 377 und US 2,960,486 die wässrigen Lösungen von hochmolekularen Acrylamidpolymerisaten mit Natriumdisulfitlösung vermischt und bei 80 bis 120°C getrocknet. Diese Verfahren  
25 setzen eine Verarbeitung des Polymerisats in sehr verdünnter (2 bis 3%) Polymerlösung voraus, was unwirtschaftlich ist, und daher wurden diese Methoden in der Praxis kaum angewandt.

Die Behandlung von Polymergel mit wässriger Lösung von Natriumbisulfit oder – metabisulfit wurde in der US 3,755,280 und mit einem festen Alkalisulfit in der EP 175 554 beschrieben, wobei Restmonomergehalte von 0,03 bis 0,3 Gew.-% erhalten wurden. Zum gleichen Zweck wurden in der JP-PS 56/103207 ebenfalls Bisulfite, Sulfite und Pyrosulfite verwendet. Gasförmiges Schwefeldioxid wurde zur Herabsetzung der Acrylamidkonzentration in einem Emulsionspolymerisat in der US 3,780,006 benutzt. In der EP 505 163 wurden Polymerisate nach der beendeten Polymerisation mit einer Kombination von Metabisulfit und oberflächenaktiven Substanz (HLB von 3 bis 40) behandelt, wodurch Restmonomergehalte bis zu 10 ppm gesenkt werden. Für diese Nachbehandlung der Polymergele wurden 2 bis 5 Gew.-% Metabisulfit (bez. auf das Polymergel mit 40% wS, d. h. 5 bis 12,5 Gew.-% Metabisulfit bez. auf das trockene Polymerisat) notwendig um die gewünschte Restmonomerenenkung zu erreichen. Diese hohen Mengen an Zusatzstoffen können sich sehr negativ auf die anwendungstechnischen Eigenschaften auswirken.

EP 303 518 A2 beschreibt Verfahren zur Herstellung von absorbierenden Polymeren auf Basis von Acrylsäure/Acrylamid, bei dem erfindungsgemäß ein hoher Neutralisationsgrad von 70 bis 100 Mol%, eine hohe Monomerkonzentrationen von mindestens 50% und eine Kombination aus thermisch zerfallenden Azo- und Redox-Initiatoren eingesetzt wird.  
40 Durch diese Bedingungen verläuft die Reaktion in der Weise, daß bereits während der Polymerisation alles Ansatzwasser verdampft, so daß eine nachfolgende Trocknung unterbleiben kann und die Restmonomergehalte unter 500 ppm, bevorzugt unter 200 ppm absinken sollen. Restmonomergehalte der Beispiele versuch sind nicht angegeben.

WO 94/20547 beschreibt Zusätze wie Bromat und Chlorat zur Polymerisationslösung und eine nachfolgende Erhitzung des fertigen Polymer, bei dem durch die Zusätze u. a. eine Reduzierung des Restmonomers erfolgt. Die Zugabe der Bromat und Chlorate kann auch nach der Polymerisation erfolgen. Trotz dieser Maßnahmen liegt der Restmonomergehalt der Polymerisate zwischen etwa 135 und 1100 ppm.

Die vorstehend beschriebenen Verfahren des Standes der Technik ermöglichen zwar eine erhebliche Reduzierung der Restmonomeren, sind jedoch mit einigen Nachteilen verbunden, wie die Geruchsbelästigung durch frei werdendes Schwefeldioxid, Korrosion der Anlage durch Schwefeloxidfolgeprodukte (z. B. schweflige Säure und Schwefelsäure sowie deren Salze im sauren Medium). Vor allem aber ist jede Nachbehandlung des fertig hergestellten Polymerisates ein zusätzlicher technologischer Schritt, der weitere Apparate bzw. Geräte und nicht unerheblichen Zeitaufwand verlangt, wobei auch die nicht unerhebliche Menge an Zusatzstoff im Endprodukt verbleibt und anwendungstechnische Eigenschaften negativ beeinflussen kann.

Die Aufgabe der Erfindung ist es daher, die als Flockungs- oder Absorptionsmittel oder zu anderen Zwecken eingesetzten synthetischen Polymerisate von an sich bekannter chemischer Zusammensetzung mit hohem Molekulargewicht oder hohem Rückhaltevermögen für Wasser, wässrige Flüssigkeiten und Körperflüssigkeiten unter bestimmten speziellen Bedingungen herzustellen, um Endprodukte mit extrem niedrigem Restmonomergehalt und guten anwendungstechnischen Eigenschaften zu erhalten, ohne daß eine Nachbehandlung der hergestellten Polymere mit weiteren chemischen Verbindungen notwendig wäre.

60 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß synthetische Polymerisate auf Acrylsäurebasis mit gewünschten Eigenschaften und extrem niedrigem Restmonomergehalt durch radikalische Polymerisation in wässriger Lösung hergestellt werden können, wenn beim Ansetzen der zu polymerisierenden Monomermischung mindestens eine basische Stickstoffverbindung, wie z. B. Ammoniak zur teilweisen oder völligen Neutralisation saurer Monomerbestandteile verwendet wird und nachträglich eine Erwärmung der Polymerisate bei 120 bis 240°C, bevorzugt bei 140 bis 180°C stattfindet. Die Polymerisate nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weisen einen äußerst niedrigen Gehalt an Restmonomeren auf, der vorzugsweise unter 50 ppm, insbesondere unter 30 ppm liegt. Von besonderer Bedeutung ist die Tatsache, daß das als toxikologisch bedenklich eingestufte Acrylamid auf einen Restgehalt von unter 10 ppm abgesenkt werden kann.

## DE 197 52 128 A 1

Als basische Stickstoffverbindungen werden zur Neutralisation beispielsweise Ammoniak bzw. Ammoniumhydroxid, aliphatische Mono- und Polyamine, insbesondere aliphatische C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Amine, cycloaliphatische Mono- und Polyamine, insbesondere cycloaliphatische C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Amine, aromatische Mono- und Polyamine, insbesondere aromatische C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Amine, heterocyclische Amine, Hydroxylamin und Alkanolamine, wie etwa Monoethanolamin und Diethanolamin bzw. deren Gemische verwendet. Besonders bevorzugte Stickstoffverbindungen sind Ammoniak bzw. Ammoniumhydroxid, Ethanolamin und Diethanolamin.

Die Stickstoffverbindungen können in Form der freien Base zur völligen oder teilweisen Neutralisation der sauren Monomerbestandteile eingesetzt werden. Dabei ist es auch möglich, daß ein Teil der sauren Monomere durch andere Basen neutralisiert wird und die Stickstoffverbindung gegenüber diesen anderen Basen im molaren Unterschub vorhanden ist. Vorteilhaft ist die Stickstoffverbindung zur Neutralisation der sauren Monomerkomponente in einem Bereich des Neutralisationsgrades von 10 bis 100% anwendbar.

Um eine wirtschaftliche Herstellung der Polymerisate zu erreichen, wird die Polymerisation mit solchen Initiatoren durchgeführt, die bei relativ niedrigen Temperaturen zerfallen. Als übliche Initiatoren werden anorganische oder organische Peroxide oder Redoxsysteme verwendet. Bei der Polymerisation in wässriger Phase werden anorganische Peroxide wie Peroxidisulfate alleine oder in Verbindung mit einer reduzierenden Komponente häufig benutzt.

Die Polymerisation kann mit einem Redox-Initiatorsystem oder durch Photopolymerisation gestartet werden. Das Redox-Initiatorsystem besteht meistens aus zwei Komponenten, einer anorganischen oder organischen peroxidhaltigen Verbindung und einer reduzierenden Komponente, wie z. B. Sulfit, Hydrosulfit, Thiosulfat, Sulfinsäure, Ascorbinsäure und ihre Salze, Kupfer-, Eisen(II)- oder Mangansalze. Als anorganische Peroxidverbindungen können die Alkalimetall- oder Ammoniumperoxide, wie z. B. Kaliumperoxidisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide wie z. B. Benzoylperoxid, Butyllhydroperoxid verwendet werden. Meistens wird die Polymerisation mit einem Redox-Initiatorsystem gestartet. Zusätzlich zu diesem Initiatorsystem können noch weitere Initiatoren verwendet werden. Für die Photopolymerisation, die durch das UV-haltige Licht initiiert werden kann, werden sog. Photoinitiatoren wie z. B. Benzoin oder Benzoinderivate, wie Benzoinether, Benzil und seine Derivate, wie z. B. Benzilketal, Acryldiazoniumsalze, Azoinitiatoren wie z. B. 2,2'-Azobis(isobutyro)nitril, 2,2'-Azobis(2-aminopropan)-hydrochlorid oder Acetophenonederivate verwendet. Die Mengen an der peroxidhaltigen Komponente und an der reduzierenden Komponente können sich im Bereich von 0,0005 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,001 bis 0,1 Gew.-% (bez. auf die Monomerlösung) und an den Photoinitiatoren im Bereich von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bevorzugt von 0,002 bis 0,05 Gew.-% (bez. auf die Monomerlösung) bewegen.

Als Monomere kommen in Frage in erster Linie Acrylsäure, Acrylamid, Methacrylsäure und Methacrylamid, die alleine zu Homopolymerisaten oder zu Mischpolymerisaten polymerisiert werden, ferner aber auch andere wasserlösliche Monomere, wie Acrylnitril, Methacrylnitril, N,N-Dimethylacrylamid, Vinylpyridin, Vinylacetat sowie weitere wasserlösliche polymerisationsfähige Säuren und ihre Salze, insbesondere die Malein-, Fumar-, Itacon-, Vinylsulfon- oder Acrylamidomethylpropansulfonsäure; ferner hydroxygruppenhaltige Ester polymerisationsfähiger Säuren, insbesondere die Hydroxyethyl- und hydroxypropylester der Acryl- und der Methacrylsäure verwendet werden können; weiter aminogruppenhaltige und ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide polymerisationsfähiger Säuren wie die Dialkylaminocarboxylics, insbesondere die Dimethyl- und die Diethylaminoalkylester der Acryl- und des Methacrylsäure, sowie die Trimethyl- und Trimethylammoniumalkylester sowie die entsprechenden Amide. Die vorstehenden Monomeren können allein zu Homopolymerisaten oder untereinander gemischt zu Mischpolymerisaten polymerisiert werden. In geringen Mengen können noch zusätzlich wasserlösliche Monomere mit den vorstehenden Monomeren copolymerisiert werden wie die Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoholen, Styrol und alkylierte Styrole. Im allgemeinen liegt der Anteil an den wasserlöslichen Monomeren bei 60 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren. Die wasserunlöslichen (hydrophoben) Monomeren machen in der Regel 0 bis 40 Gew.-% der Monomeren aus.

Zusammen mit den o.g. Monomeren können noch in geringen Anteilen vernetzende Monomere wie z. B. Monomere mit mehr als einer reaktionsfähiger Gruppe im Molekül polymerisiert werden. Dabei entstehen teilvernetzte Polymerisate, die nicht mehr in Wasser löslich sondern nur quellbar sind. Als vernetzende Monomere seien bi- oder mehrfunktionelle Monomere, z. B. Amide wie das Methylenbisacryl- bzw. -methacrylamid oder Ethylcabisacrylamid, ferner Ester von Polyolen und alkoxylierten Polyolen, wie Diacrylate oder Triacrylate z. B. Butandiol- oder Ethylenglycoldiacrylat, Polyglykol-di-(meth)acrylate, Trimethylolpropantriacrylat, Di- und Triacrylatester des, vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid oxalkylierten) Trimethylolpropan-, Acrylat- und Methacrylatester von Glycerin und Pentacrythrit, sowie des mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid oxethylierten Glycerins und Pentacrythrits, ferner Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, alkoxyliertes Allyl(meth)acrylat mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid umgesetzt Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylclycidiamin, Allylester der Phosphorsäure bzw. phosphorigen Säure, ferner vernetzungsfähige Monomere, wie die N-Methylolverbindungen von Amiden wie dem Methacrylamid bzw. Acrylamid und die davon abgeleiteten Äther. Der Anteil an den vernetzenden Comonomeren liegt bei 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt bei 0,01 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren.

Die wasserrabsorbierenden polymeren Absorptionsmittel werden unter Verwendung von mindestens einem Vernetzer erhalten. Als Vernetzer werden solche Verbindungen verwendet, die mindestens 2 oder mehr funktionelle Gruppen (Doppelbindungen, Epoxygruppen) enthalten und in der Lage sind, sich während der Polymerisation in die wachsenden Polymerketten einzubauen. Damit entstehen im Polymerisat an verschiedenen Stellen Vernetzungspunkte, die die einzelnen Polymerketten zusammenhalten und bewirken, daß in einer Flüssigkeit die Polymerpartikel nur quellen können und sich nicht in der Flüssigkeit auflösen. Durch die chemische Struktur des Vernetzers, die Anzahl der Vernetzungsstellen, aber auch durch ihre Verteilung in den Polymerketten werden die Eigenschaften des vernetzten Polymeren bestimmt. Bei optimalem Einbau des Vernetzers in das Polymerisat entstehen vernetzte Polymeritate, die die Vernetzungsstellen gleichmäßig verteilt haben, so daß kaum mehrvernetzte Regionen oder sogar unvernetzte (d. h. wasserlösliche) niedermolekulare Anteile im Polymerisat vorhanden sind. Eine gleichmäßige Verteilung der Vernetzungsstellen im Polymerisat führt zu einem Produkt, daß auch ein optimales Rückhaltevermögen für wässrige Flüssigkeiten, sowie eine optimale Gelfestig-

## DE 197 52 128 A 1

keit im gequollenen Zustand aufweist.

Die Polymerisation wird bevorzugt in wässriger Lösung diskontinuierlich in einem Polymerisationsgefäß oder kontinuierlich auf einem endlosen Band, z. B. gemäß DB 35 44 770, durchgeführt. Bei einem praktisch adiabatischen Verlauf der Polymerisation entsteht bei entsprechender Anfangskonzentration von 15 bis 50 Gew.-% der Monomeren ein wäffriges Polymergel. Durch die Wahl der Anfangsmonomerkonzentration und der entsprechenden niedrigen Starttemperatur im Temperaturbereich von 0 bis 50°C, bevorzugt von 5 bis 25°C, kann die Polymerisation so geführt werden, daß die Maximaltemperatur im entstehenden wäffrigen Polymergel gut beherrschbar ist.

Das hergestellte Polymerisat wird nach dem erfundungsgemäßen Verfahren bei einer Temperatur von 120–240°C, bevorzugt bei 140–180°C erwärmt, um den niedrigen Restmonomergehalt zu erzielen. Dabei ist zu beachten, daß nicht durch eine übermäßig hohe Temperatur oder Zeit andere, wesentliche Produktigenschaften des Polymerisates geschädigt werden. Der optimale Zeitbedarf für die Erwärmung hängt von der Konzentration der Stickstoffverbindung und der Höhe der Temperatur ab und kann mit wenigen Versuchen ermittelt werden. In den meisten Fällen ist ein Zeitraum zwischen 10 Minuten und 2 Stunden ausreichend, bevorzugt zwischen 10 Min. und 1 Stunde.

Die Polymerisate werden in die für die verschiedenen Anwendungen erforderlichen Siebfractionen aufgeteilt. Beispiele sind für die Anwendung von vernetzten Polymerisaten als Absorber im Hygienebereich Komverteilungen von 0,2 bis 1 mm bevorzugt, im Agarbereich werden bevorzugt Produkte im Bereich 0,2 bis 3 mm und für die löslichen Polymere im Flockungsmittelbereich bevorzugt Produkte im Bereich von 0,1 bis 1,2 mm angewandt.

Der niedrige Restmonomergehalt bringt den erfundungsgemäßen Polymerisaten gegenüber den bekannten und nach dem Stand der Technik hergestellten Polymeren folgende Vorteile:

1. Die Polymerisate können zur Herstellung von solchen Absorptionsmaterialien verwendet werden, bei welchen ein extrem niedriger Restmonomergehalt aus toxikologischen Gründen, wie z. B. bei den Superabsorptionsmitteln für Hygielinindustrie (Windeln, Inkontinenzprodukte), Lebensmittelindustrie (Verpackungen), bei Bodenverbesserungsmitteln usw., verlangt wird.
2. Die Polymerisate können auch zur gesteuerten Abgabe der in das Polymerisat nachträglich eingebundenen oder im Polymerisat enthaltenen weiteren Substanzen an andere Körper, wie z. B. beim Dosieren von Arzneimitteln in der Humanmedizin, beim Dosieren der Nährstoffe (Düngemittelleffekt) an Pflanzen, Insektizidmitteln und Herbiziden in wässrigem Medium, bevorzugt auf großen Wasserflächen, verwendet werden, ohne daß größere Mengen an toxikologisch bedenklichen Restmonomeren in die Umwelt gelangen.
3. unvernetzte, wasserlösliche Polymerisate mit niedrigem Restmonomergehalt können auch für solche Anwendungen eingesetzt werden, wo aus toxikologischen Gründen extrem niedrige Restmonomergehalte verlangt werden, wie bei Trinkwasseraufbereitung, bei der Verwendung als Verdickungsmittel in der Lebensmittelindustrie, Dosieren von Arzneimitteln usw.
4. Die Einbindung von Nährstoffen für Pflanzen, Herbiziden, Insektizidmitteln, Desinfektionsmitteln, Arzneimitteln, antibakteriellen Mitteln, sowie von anderen Substanzen in das Polymerisat kann durch Zusatz dieser Verbindungen direkt zur Monomerlösung erfolgen, wenn der Polymerisationsverlauf dadurch nicht gestört wird. Wenn aber diese Substanzen die Polymerisation beeinflussen, dann muß ihre Einbindung erst während der Polymerisation oder nach der beendeten Polymerisation durch eine Einarbeitung von diesen Substanzen in das bereits hergestellte Polymergel z. B. nach den DE 40 29 591, DE 40 29 592 oder DE 40 29 593 erfolgen.

## Beispiele

## Bestimmung des Aufnahmevermögens

In ein 250 ml Becherglas mit 200 ml Fertilizer-Lösung\* wird unter Rühren 1 g Polymer gegeben. Nach einer Rührzeit von 15 Minuten wird der Magnetrührer abgestellt und 45 Minuten stehengelassen. Der Inhalt des Becherglases wird sodann über ein Sieb mit der Maschenweite 0,3 mm geschüttet, wobei das durch die Fertilizer-Lösung gequollene Polymer auf dem Sieb verbleibt. Aus der Differenz zwischen der ursprünglich eingesetzten Lösungsmenge von 200 ml und der Menge an Lösung, die das Sieb passiert hat, errechnet man die durch das Polymer absorbierte Menge Fertilizer-Lösung in ml/g Polymer.

\*: Peters® Professional Fertilizer, Fa. Grace-Sierra Horticultural Products Comp., Pennsylvania, USA

## Bestimmung des Restmonomergehaltes

Die Restmonomerbestandteile Acrylamid und Acrylsäure werden an wässrigen Auszügen der Polymere durch HPLC mit internen Standards ermittelt.

## Beispiel 1

In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst in 275 g Wasser 0,9 g Methylenbisacrylamid gelöst und mit 301 g Acrylsäure vermischt. Danach wurde die Monomerlösung mit 168 g Natronlauge (50%ig) und 118 g Ammoniak (25%ig) neutralisiert, auf 10°C gekühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe der Initiatorlösungen (1,0 g Natriumperoxidisulfat, 0,2 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in je 20 ml Wasser und 0,05 g Irgacure® 651 (Photoinitiator, Fa. Ciba Geigy) in 2 g Acrylsäure) wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Eine gute Durchmischung der Initiatorlösungen mit der Monomerlösung ist eine Voraussetzung für eine homogene Polymerisation im ganzen Polymerblock. Die Maximaltemperatur von 103°C (in einem gut isolierten Polymerisationsgefäß) wurde innerhalb von 15 Minuten erreicht. Nach der beendeten Polymerisation wurde das Polymer, bei 160°C für 1,5 h erwärmt

## DE 197 52 128 A 1

und auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen. Es entstand ein vernetztes Acrylsäurehomopolymerisat als Natrium/Ammonium-Salz. Die abgesiebte Kornfraktion 200 bis 1000 µm wurde für weitere Untersuchungen verwendet: Das Aufnahmevermögen betrug 103 ml/g an 0,1%iger Fertilizer Lösung und der Restmonomergehalt lag bei 20 ppm Acrylsäure.

## Beispiel 2

Unter ähnlichen Bedingungen wie im Beispiel 1 wurden in 275 g Wasser 0,6 g Methylenbisacrylamid gelöst und mit 301 g Acrylsäure vermischt. Danach wurde die Monomerlösung mit 261 g Kalilauge (50%ig) und 118 g Ammoniak (25%ig) neutralisiert, auf 10°C gekühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe der Initiatorlösungen wie im Beispiel 1 wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Die Maximaltemperatur von 102°C wurde innerhalb von 10 Minuten erreicht. Nach der beendeten Polymerisation wurde das Polymer bei 180°C für 1,5 h erwärmt und auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen. Es entstand ein vernetztes Acrylsäurehomopolymerisat als Kalium/Ammonium-Salz. Die abgesiebte Kornfraktion 200 bis 1000 µm wurde für weitere Untersuchungen verwendet: Das Aufnahmevermögen betrug 110 ml/g an 0,1%iger Fertilizer Lösung und der Restmonomergehalt lag bei 12 ppm Acrylsäure.

## Beispiel 3

In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst in 290 g Wasser 0,6 g Methylenbisacrylamid gelöst, mit 208 g Acrylsäure und 223 g Acrylamidlösung (40%ig) vermischt. Danach wurde die Monomerlösung mit 180 g Kalilauge (50%ig) und 39,3 g Ammoniak (25%ig) neutralisiert, auf 10°C gekühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe der Initiatorlösungen wie im Beispiel 1 wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Die Maximaltemperatur von 104°C wurde innerhalb von 8 Minuten erreicht.

Nach der beendeten Polymerisation wurde das Polymer bei 160°C für 1,5 h erwärmt und auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen. Es entstand ein vernetztes Acrylsäure/Acrylamid-Copolymerisat als Kalium/Ammonium-Salz. Die abgesiebte Kornfraktion 200 bis 1000 µm wurde für weitere Untersuchungen verwendet: Das Aufnahmevermögen betrug 120 ml/g an 0,1%iger Fertilizer Lösung und der Restmonomergehalt lag bei 10 ppm Acrylsäure und 10 ppm Acrylamid.

## Beispiel 4

Unter ähnlichen Bedingungen wie im Beispiel 3 wurde ein Terpolymerisat aus Acrylamid, Acrylsäure und Acrylamido(2-methylpropan)sulfinsäure (AMPS) im Verhältnis 50/49,3/0,7 Mol% hergestellt. Die Acrylsäure wurde zu 50% mit Kalilauge und zu 40% mit Ammoniak (25%ig) neutralisiert. Nach der beendeten Polymerisation wurde das Polymer bei 140°C bzw. 160°C für 1,5 h erwärmt. Das Aufnahmevermögen betrug 110 bzw. 108 ml/g an 0,1%iger Fertilizer Lösung und der Restmonomergehalt lag bei 28 ppm Acrylsäure und 9 ppm Acrylamid, bzw. bei 15 ppm Acrylsäure und 7 ppm Acrylamid.

## Beispiel 5

In einem Polymerisationsgefäß wurden in 230 g Wasser 0,6 g Methylenbisacrylamid gelöst, mit 118,6 g Acrylsäure und 446,4 g Acrylamid (40%ig) vermischt. Danach wurde die Monomerlösung mit 102,6 g Kalilauge (50%ig) und 46,1 g Ammoniak (25%ig) neutralisiert, auf 10°C gekühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe der Initiatorlösungen gemäß Beispiel 1 wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Die Maximaltemperatur von 102°C wurde innerhalb von 8 Minuten erreicht. Nach der beendeten Polymerisation wurde das Polymer bei 160°C für 1,5 h erwärmt und auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen. Es entstand ein vernetztes Acrylsäure/Acrylamid-Copolymerisat als Kalium/Ammonium-Salz. Das Aufnahmevermögen betrug 106 ml/g an 0,1%iger Fertilizer Lösung und der Restmonomergehalt lag bei 15 ppm Acrylsäure und 10 ppm Acrylamid.

## Beispiel 6 bis 35

In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst in 230 g Wasser 146,5 g Acrylsäure, 372 g Acrylamidlösung (40%ig) und 6,9 g AMPS vermischt. Zu der Monomerlösung wurden verschiedene Mengen an unterschiedlicher Vernetzer zugegeben, so daß Polymerisate mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden entstanden sind. Als Vernetzer wurden Methylenbisacrylamid (MBA), Triallylamin (TAA) und Trimethylolpropan (TMPTA) alleine oder in der Kombination benutzt. Danach wurde die Monomerlösung entweder mit 128,5 g Kalilauge (45%ig) und 56 g Ammoniak (25%ig) neutralisiert (Beispiele 6 bis 14) oder mit 126 g Ammoniak bzw. mit 84,2 g Ammoniak (25%ig) (Beispiele 15 bis 35) neutralisiert, so daß ein Gesamtneutralisationsgrad von 90%, bzw. 60% resultierte. Die Monomerlösung wurde dann auf 10°C gekühlt und mit Stickstoff ausgeblasen.

Nach der Zugabe der Initiatorlösungen gemäß Beispiel 1 wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Die Maximaltemperatur von 102 bis 104°C wurde innerhalb von 8 bis 12 Minuten erreicht. Nach der beendeten Polymerisation wurde das Polymer bei 140°C für 1,5 h erwärmt und auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen. Es entstanden vernetzte Acrylsäure/Acrylamid/AMPS-Terpolymerisate als Kalium/Ammonium- bzw. Ammonium-Salze.

Für weitere Untersuchungen wurden abgesiebte Kornfraktionen 200 bis 1000 µm verwendet: Vernetzermengen, Aufnahmevermögen und Restmonomergehalte sind aus der folgenden Tabelle zu entnehmen.

## DE 197 52 128 A 1

Beisp.	Vernetzermenge		Neutralisation		Aufnahmevermögen	Restmonomer	
	MBA	TMPTA TAA (% auf WS)	KOH	NH <sub>3</sub> (%)	0,1 % Fertilizer-Lsg (ml/g)	AcA	AcS (ppm)
6	0,1		50	40	142	4	15
10	7	0,25	50	40	120	5	11
15	8	0,3	50	40	112	5	20
20	9	0,3	50	40	113	4	25
25	10	0,5	50	40	98	6	40
30	11	0,4	50	40	157	5	30
35	12	0,8	50	40	146	7	25
40	13	0,1 0,2	50	40	135	5	30
45	14	0,1 0,4	50	40	112	6	25
50	15	0,2	0	60	128	8	10
55	16	0,25	0	60	120	11	11
60	17	0,3	0	60	114	16	11
65	18	0,4	0	60	108	13	10
70	19	0,2 0,1	0	60	118	20	15
75	20	0,2 0,2	0	60	120	37	30
80	21	0,2 0,4	0	60	111	19	10
85	22	0,1 0,4	0	60	120	6	5
90	23	0,1 0,8	0	60	112	5	5
95	24	0,2 0,2	0	60	118	16	20
100	25	0,2 0,4	0	60	115	20	15
105	26	0,2	0	90	130	7	33
110	27	0,25	0	90	120	6	15
115	28	0,3	0	90	120	8	13
120	29	0,2 0,1	0	90	134	7	12
125	30	0,2 0,2	0	90	130	8	38
130	31	0,2 0,4	0	90	126	9	11
135	32	0,1 0,8	0	90	115	9	13
140	33	0,2 0,2	0	90	110	7	35
145	34	0,2 0,4	0	90	106	9	12
150	35	0,2 0,8	0	90	104	11	20

## Beispiel 36

Die Monomerlösung gemäß Beispiel 6 mit 0,9 g Methylenbisacrylamid wurde mit 128 g Kalilauge (45%ig) bis zu einem Neutralisationsgrad von 50% neutralisiert. Nach Zugabe von 25,1 g Ethanolamin wurde die Monomerlösung auf 10°C gekühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe der Initiatorlösungen gemäß Beispiel 1 wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Die Maximaltemperatur von 104°C wurde innerhalb von 8 Minuten erreicht. Nach der beendeten Polymerisation wurde das Polymer bei 160°C für 1,5 h erwärmt und auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen. Das Aufnahmevermögen betrug 48 ml/g an 0,1%iger Fertilizer Lösung und der Restmonomergehalt lag bei

## DE 197 52 128 A 1

20 ppm Acrylsäure und 17 ppm Acrylamid.

## Beispiel 37

Die Monomerlösung gemäß Beispiel 6 mit 0,9 g Methylenebisacrylamid wurde mit 120 g Kalilauge (45%ig) bis zu einem Neutralisationsgrad von 50% neutralisiert. Nach Zugabe von 50,2 g Ethanolamin wurde die Monomerlösung auf 10°C gekühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe der Initiatorlösungen gemäß Beispiel 1 wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Die Maximaltemperatur von 104°C wurde innerhalb von 6 Minuten erreicht. Nach der beendeten Polymerisation wurde das Polymer bei 160°C für 1,5 h erwärmt und auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen. Das Aufnahmevermögen betrug 46 ml/g an 0,1%iger Fertilizer Lösung und der Restmonomergehalt lag bei 20 ppm Acrylsäure und 11 ppm Acrylamid.

5

10

## Beispiel 38

In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst in 260 g Wasser 148 g Acrylsäure, 372 g Acrylamidlösung (40%ig), 0,6 g Methylenbisacrylamid und 1,2 g Triallylamin gelöst.

15

Danach wurde die Monomerlösung mit 126 g Ammoniak (25%ig) bis zu einem Neutralisationsgrad von 90% neutralisiert. Die Monomerlösung wurde dann auf 10°C gekühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe der Initiatorlösungen (0,8 g ABAI, 1,0 g Natriumperoxidisulfat, 0,2 g Wasserstoffperoxid und 0,05 g Ascorbinsäure in je 5 ml Wasser) wurde die Polymerisation gestartet. Die Maximaltemperatur von 100°C wurde innerhalb von 10 Minuten erreicht. Nach der beendeten Polymerisation wurde das Polymer bei 140°C für 1,5 h erwärmt und auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen. Es entstand ein vernetztes Acrylsäure/Acrylamid-Copolymerisat als Ammonium-Salz. Das Aufnahmevermögen betrug 132 ml/g an 0,1%iger Fertilizer Lösung und der Restmonomergehalt lag bei 10 ppm Acrylamid und 25 ppm Acrylsäure.

20

25

## Beispiel 39

In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst in 300 g Wasser und 146 g Acrylsäure mit 372 g Acrylamidlösung (40%ig) und 14 g AMPS (50%ig) vermischt. Danach wurde die Monomerlösung mit 126 g Ammoniak (25%ig) bis zu einem Neutralisationsgrad von 90% neutralisiert. Die Monomerlösung wurde dann auf 10°C gekühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe der Initiatorlösungen gemäß Beispiel 1 wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Die Maximaltemperatur von 100°C wurde innerhalb von 10 Minuten erreicht. Nach der beendeten Polymerisation wurde das Polymer bei 140°C für 1,5 h erwärmt und auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen. Es entstand ein hochmolekulares, wasserlösliches Acrylsäure/Acrylamid-Copolymerisat mit einem Restmonomergehalt von 3 ppm Acrylsäure und 5 ppm Acrylamid. Eine 0,1%ige wäßrige Lösung des Polymers hatte eine Brookfieldviskosität von 400 mPa · s.

30

35

## Beispiel 40

In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst in 493 g Wasser mit 146 g Acrylsäure vermischt. Danach wurde die Monomerlösung mit 168 g Ammoniak (25%ig) bis zu einem Neutralisationsgrad von 60% neutralisiert. Die Monomerlösung wurde dann auf 10°C gekühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe der Initiatorlösungen gemäß Beispiel 1 wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Die Maximaltemperatur von 102°C wurde innerhalb von 10 Minuten erreicht. Nach der beendeten Polymerisation wurde das Polymer bei 140°C für 1,5 h erwärmt und auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen.

40

Es entstand ein hochmolekulares, wasserlösliches Acrylsäurepolymerisat mit einer Brookfield-Viskosität der 0,1%igen Lösung von 240 mPa · s und mit einem Restmonomergehalt von 11 ppm Acrylsäure.

45

## Beispiel 41

Das Beispiel 40 wurde wiederholt, jedoch erfolgte die Erwärmung des Polymers nicht bei 140°C sondern bei 160°C. Das Polymerisat wies eine Brookfield-Viskosität von 350 mPa · s auf und der Restmonomergehalt betrug 18 ppm Acrylsäure.

50

## Patentansprüche

55

1. Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher bzw. wasserquellbarer synthetischer Polymerisate durch radikalische Polymerisation von mit basischen Stickstoffverbindungen teilweise oder völlig neutralisierten Acrylsäure- und/oder Acrylsäurederivaten in wäßriger Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß durch eine nachträgliche Erwärmung der Polymerisate bei einer Temperatur von 120 bis 240°C sehr niedrige Restmonomergehalte erhalten werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Stickstoffverbindung Ammoniak, Ammoniumhydroxid, Hydroxylamin, Alkanolamine oder Alkylamine bzw. deren Gemische verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Stickstoffverbindung bevorzugt Ammoniak, Ammoniumhydroxid, Mono- oder Diethanolamin verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Neutralisation der sauren Monomerkomponente mit der Stickstoffverbindung bis zu einem Neutralisationsgrad von 10 bis 100% durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß Monomere auf Basis der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Derivaten dieser Carbonsäuren polymerisiert werden, vorzugsweise als Homo- oder Copolymerisate der Acryl-, Methacrylsäure, Acrylamidopropansulfinsäure, den Alkali- oder Ammoniumsalzen dieser Carbonsäuren,

60

65

## DE 197 52 128 A 1

- des Acryl- oder Methacrylamids und deren Derivaten, des Vinylpyrrolidons, sowie als Copolymerate untereinander oder mit anderen nur teilweise wasserlöslichen Monomeren wie z. B. Vinylacetat verwendet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich wenigstens ein Vernetzer auf Basis eines bi- oder polyfunktionalen Monomers verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerat bei einer Temperatur von 140 bis 180°C erwärmt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Polymerate mit einem Gehalt an Restmonomer von kleiner 50 ppm, bevorzugt kleiner 30 ppm entstehen.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Polymerate mit einem Restgehalt an Acrylamid von kleiner 10 ppm entstehen.
10. Polymere auf Basis von Acrylsäure- und/oder Acrylsäurederivaten, erhalten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.
11. Verwendung der Verfahrensprodukte nach Anspruch 1 bis 9 zur Aufnahme und/oder Zurückhaltung von Wasser und/oder wäßrigen Lösungen, Urin und Körperflüssigkeiten, zur nachfolgenden gesteuerten Abgabe von Wasser und/oder der in wäßrigem Medium gelösten Substanzen, zur Herstellung von Hygieneprodukten, zur Trinkwasserbereitung, als Verdickungsmittel, als Dispergator und als Flockungsmittel für die Abwasseraufbereitung.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65